



REC'D 23 FEB 2004

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 09 DEC. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

OS 540 0 W / 210502

<b>REMISE DES FICHERS</b> DATE <b>75 INPI PARIS</b> LIEU <b>0215507</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 9 DEC. 2002</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) B0472FR			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique et technique	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75016 PARIS	
	Pays	FR	
Nationalité		FR	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES  
DATE 75 INPI PARIS  
LIEU 0215507  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann
	Code postal et ville	75 010 PARIS
	Pays	FR
N° de téléphone (facultatif)		01.53.30.26.30.
N° de télécopie (facultatif)		01.53.30.26.39.
Adresse électronique (facultatif)		sueur@cabinet-sueur.fr
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'Inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

L'invention concerne un revêtement métallique lubrifiant, et un procédé pour son élaboration.

Dans de nombreux domaines industriels tels que par exemple le transport, la connectique ou l'armement, on utilise des ensembles mécaniques dans lesquels des pièces en contact sont en mouvement les unes par rapport aux autres. Dans de nombreux cas, il est souhaitable de traiter les surfaces des pièces en contact afin de leur conférer, en plus de leurs propriétés de base, des propriétés lubrifiantes stables aux températures élevées, afin d'augmenter la durée de vie et la fiabilité des ensembles mécaniques dans lesquels des surfaces sont en contact.

Il est connu de déposer des revêtements composites lubrifiants par des procédés électrolytiques, soit par voie chimique (procédé electroless) soit par voie électrochimique. Un procédé de codépôt dit "electroless" sur un substrat est un procédé consistant à incorporer des particules au cours du processus de croissance d'un métal ou d'un alliage par oxydoréduction catalysée. Un procédé de codépôt par voie électrochimique consiste à incorporer des particules au cours du processus de croissance d'un métal ou d'un alliage sur un substrat à revêtir, à partir d'un électrolyte dans une cellule d'électrolyse.

Par exemple, le dépôt d'un revêtement lubrifiant de PTFE dans une matrice métallique à base de nickel par un procédé "electroless" à partir d'une suspension de PTFE dans une solution de précurseur de nickel est connu par X. Hu, et al., (Plating and surface finishing, Mars 1997). Mais les revêtements de cette nature ne sont pas stables, le PTFE étant détruit aux températures supérieures à 300°C. L'élaboration de dépôts antifriction de NiP incorporant des nanoparticules minérales de fullerene-WS<sub>2</sub> par un procédé "electroless" est décrite notamment par W. X. Chen, et al, Advanced Engineering Materials, vol. 4, n° 9, Septembre 2002]. Par la technique "electroless", on peut également déposer des revêtements lubrifiants NiP-B<sub>4</sub>C [Cf. J. P. Ge, et al., Plating and surface finishing, octobre 1998].

En outre, des revêtements Ni-BN<sub>n</sub> sont décrits par M. Pushpavanam, et al., ((Metal Finishing, Juin 1995)) et des revêtements composites de nickel chargé en MoS<sub>2</sub> sont décrits par Yu-Chi Chang, et al., [Electrochimica Acta, vol. 43, Issues 3-4, 1998, p. 315-324]. Dans les deux cas, les revêtements peuvent être obtenus par voie électrochimique. Toutefois, les nitrures de bore ont des résistances chimiques très faibles en milieu acide et basique.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau qui présente les propriétés de dureté et de résistance à l'usure requises de manière classique pour des pièces mécaniques en contact et en déplacement les unes par rapport aux autres dans un ensemble mécanique, et des propriétés lubrifiantes stables à des températures élevées, par exemple de l'ordre de 800°C. C'est pourquoi la présente invention a pour objet un matériau composite, son utilisation comme revêtement autolubrifiant d'un substrat, ainsi qu'un procédé pour son élaboration.

Le matériau composite selon l'invention est constitué par une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, la matrice métallique étant constituée par un métal choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn ou par un alliage de ces métaux, ou par un alliage métal-métalloïde.

La matrice métallique peut être constituée par un métal choisi parmi les métaux précités, seul, ou sous forme de composé intermétallique, ou sous forme d'un alliage de plusieurs métaux, ou sous forme d'un alliage avec un métalloïde. Les matériaux composites dont la matrice est le nickel, un alliage métallique de nickel avec d'autres métaux, ou un alliage de nickel avec un métalloïde (par exemple NiP) sont particulièrement intéressants.

Le talc est un silicate de magnésium répondant à la formule  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  qui fait partie de la famille des phyllosilicates et se présente sous forme d'un empilement de feuillets. Le feuillet élémentaire a une épaisseur de 0,9 nm. Il perd son eau de constitution vers 800°C et se décompose vers 950°C. Les propriétés qu'il confère à un

matériau composite sont par conséquent stables jusqu'à 950°C.

Il apparaît que l'introduction de talc, qui est un matériau relativement tendre, dans la matrice métallique, ne modifie pas les propriétés de dureté et de résistance à l'abrasion inhérentes au matériau constituant ladite matrice.

Un revêtement constitué par un matériau composite selon l'invention peut être déposé par voie électrolytique sur le substrat à traiter.

Le procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement constitué par le matériau composite selon l'invention consiste à effectuer un dépôt électrolytique en utilisant une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement. Il est caractérisé en ce que la solution de précurseurs contient en outre des particules de talc en suspension, lesdites particules de talc ayant été au préalable modifiées en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

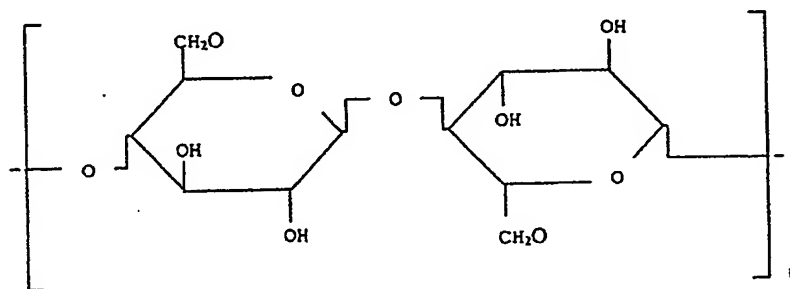
Dans un mode de réalisation, le procédé de dépôt est mis en œuvre par voie chimique, par mise en contact de la surface du substrat à revêtir avec la solution contenant les précurseurs de la matrice métallique, les particules de talc modifiées, ainsi qu'un composé agissant comme catalyseur pour l'oxydo-réduction des précurseurs de la matrice métallique du revêtement.

Dans un autre mode de réalisation, le procédé de dépôt est mis en œuvre par voie électrochimique dans une cellule électrochimique dans laquelle ledit substrat à revêtir constitue la cathode et l'électrolyte est une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement contenant en outre les particules de talc modifiées.

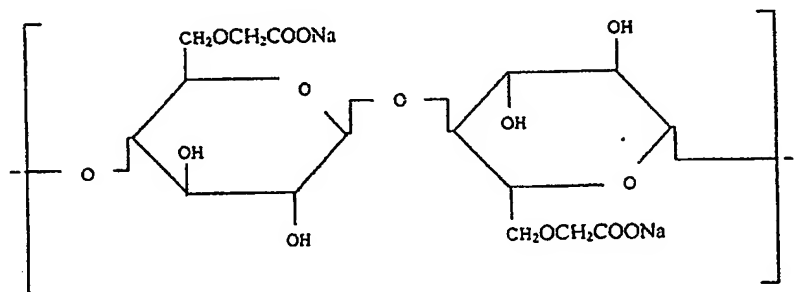
Comme exemple de composé dérivé de cellulose (désigné ci-après par CDC), on peut citer la carboxyméthylcellulose (CMC) et le guar.

La CMC est un éther cellulosique résultant de la réaction de l'alcali-cellulose et du monoacétate de sodium.

Une partie des groupements hydroxyles de la cellulose sont remplacés par des groupes carboxyméthyle de sodium ( $-\text{CH}_2\text{COONa}$ ). Les formules respectives de l'unité récurrente de la cellulose et de l'unité récurrente de la CMC sont représentées ci-dessous.



Structure de la cellulose



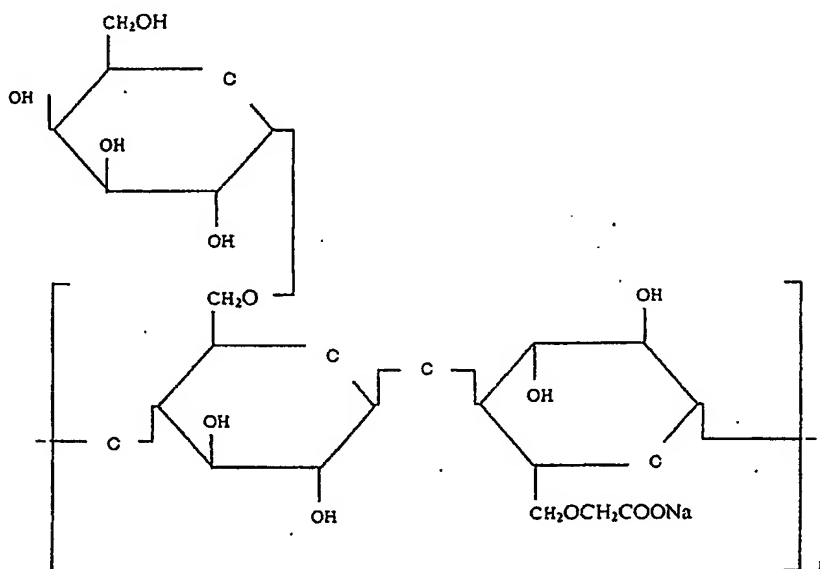
Structure idéale de la carboxyméthylcellulose de sodium  
(degré de substitution DS=1.0)

La CMC peut présenter des degrés de substitution différents. Le degré de substitution DS est égal à 3 en théorie. Dans la pratique, le DS est nettement inférieur à 3. Les CMC du commerce présentent des DS allant de 0,6 à 0,95. La dissolution de la CMC dans l'eau provoque une ionisation des groupes carboxyméthylcellulose, ce qui donne à la macromolécule de CMC une charge négative. Lorsqu'une solution aqueuse contient une CMC faiblement substituée, plus hydrophobe, elle présente un caractère thixotrope. Lorsqu'une solution aqueuse contient une CMC fortement substituée, elle présente un caractère pseudoplastique.

La viscosité du milieu aqueux dans lequel la CMC est dissoute dépend de la longueur de la macromolécule de CMC, c'est-à-dire du nombre unités d'anhydroglucose et de la concentration micellaire critique. Les CMC du commerce

permettent de couvrir une gamme de viscosité assez large (10 à 9000 mPa.s) en fonction de la longueur de la chaîne et de la concentration.

Un guar est un composé cellulosique dans lequel certains groupements hydroxyles (-OH) d'un cycle cellulosique sont substitués par des groupes hydroxyglucoses. Dans ce cas la possibilité de substitution sur une longueur de chaîne donnée est beaucoup plus faible que dans le cas de la CMC. Les degrés de substitution du guar sont voisins de 0.1. La formule de l'unité récurrente du guar est représentée ci-dessous.



Structure idéale du guar

Le procédé de traitement des particules de talc par le composé dérivé de la cellulose (CDC) comprend les étapes suivantes :

1. Préparation d'une solution mère aqueuse de CDC (20 à 80 g.L<sup>-1</sup>)
2. préparation d'une pâte à partir d'eau déminéralisée (100ml), de talc (50-150g) et de CDC (2-10g) introduit à partir de la solution mère de CDC, en homogénéisant par agitation mécanique (10-20mn)



3. évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve (50-90°C) jusqu'à l'obtention d'un solide déshydraté
4. désagglomération du solide déshydraté afin d'obtenir des
- 5 particules de talc traité ayant une granulométrie identique à celle de la poudre de talc initiale.
5. premier cycle lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, évaporation de l'eau à l'étuve et désagglomération
- 10 6. second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions
7. tamisage.

L'addition à l'électrolyte de particules de talc non traitées a été envisagée. Mais il est apparu que, compte

15 tenu du caractère fortement hydrophobe du talc, la mise en suspension sans précaution dans le milieu aqueux qui constitue l'électrolyte provoque la formation d'agglomérats et de mousse. La concentration efficace en talc dans la suspension est alors très faible et la quantité de talc dans le

20 revêtement obtenu est insuffisante pour conférer de réelles propriétés de lubrification. L'addition d'agents mouillants connus a été testée et elle limite la formation de mousse et l'agglomération de particules de talc en absence d'agitation. Ces suspensions ne peuvent être utilisées dans

25 des conditions habituelles de dépôt puisqu'elle ne peuvent être agitées au risque de piéger de l'air et de bloquer ainsi une partie du talc dans la mousse formée. L'addition d'un agent mouillant classique présente en outre l'inconvénient de modifier les caractéristiques de la

30 matrice du revêtement si le mouillant est en excès par rapport à la quantité de particules en suspension.

Les inventeurs ont finalement trouvé que la modification préliminaire des particules de talc à l'aide d'un composé cellulosique dans lequel au moins une partie des

35 groupes OH sont substitués permettait de remédier à ces problèmes.

Les particules de talc ont de préférence une dimension moyenne inférieure à 15  $\mu\text{m}$ .

Les précurseurs de la matrice métallique sont choisis parmi les composés ioniques, complexés ou non, réductibles  
5 en solution par voie chimique ou par apport d'électrons. A titre d'exemple, on peut citer les sels tels que les chlorures, les sulfates, les sulfamates, ainsi que les complexes tels que les citrates et les acétates.

La solution de précurseurs contient en outre un ou  
10 plusieurs composés permettant d'ajuster le pH à la valeur souhaitée, ainsi que les particules de talc modifié.

Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de nickel est déposé par voie électrochimique, l'électrolyte est une solution contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le  
15 sulfate de nickel et le chlorure de nickel, un agent régulateur du pH et un électrolyte support. Un régulateur de pH particulièrement préféré est l'acide borique ; à pH 4.5, il forme un complexe avec le nickel en libérant un  $\text{H}^+$  et il équilibre ainsi la réduction des ions  $\text{H}^+$  à la cathode. Comme  
20 exemple d'électrolyte support, on peut citer par exemple le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le bromure de sodium.

Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de nickel-phosphore est déposé par voie électrochimique, on peut  
25 utiliser un électrolyte contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le sulfate et le chlorure de nickel, un agent régulateur de pH, un précurseur de phosphore et un électrolyte support.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  est avantageusement choisi précurseur de phosphore. Le régulateur de pH peut être choisi parmi  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
30 et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  étant particulièrement préféré. Comme exemple d'électrolyte support, on peut citer par exemple le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le bromure de sodium.

Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de zinc-nickel est déposé par voie électrochimique, on peut utiliser  
35 des électrolytes basiques ou acides contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le sulfate et le chlorure de nickel, au moins un oxyde de zinc ou un sel de zinc tel que

le chlorure de zinc, un complexant du type amine, et un électrolyte support tel que par exemple KCl.

Le procédé est mis en œuvre dans les conditions habituelles des dépôts électrochimiques. La durée de l'électrolyse dépend notamment de l'épaisseur souhaitée pour le revêtement. La température dans la cellule électrochimique est avantageusement comprise entre 0°C et 90°C et la densité de courant appliquée à la cellule est comprise entre 0,1 et 10 A.dm<sup>-2</sup>. On utilise de préférence une cellule électrochimique dans laquelle l'anode est du type anode soluble, constituée par le métal à déposer.

Le substrat peut être constitué par un matériau intrinsèquement conducteur (par exemple un métal ou un alliage) utilisé à l'état massif ou sous forme de revêtement sur un support quelconque. Le substrat peut en outre être constitué par un matériau isolant ou semi-conducteur (par exemple un polymère ou une céramique) dont la surface à traiter a été rendue conductrice par une étape préliminaire de métallisation.

Les propriétés mécaniques des revêtements composites ont été testées avec un tribomètre du type pion-disque dans lequel le pion (qui constitue le corps antagoniste) est une bille d'acier 100C6 qui a une dureté de 1000 Hv. Lorsque l'on utilise un disque constitué uniquement de nickel, l'adhérence du nickel sur l'acier se manifeste par un coefficient de frottement élevé et un taux d'usure important de la bille d'acier. Lorsque le disque utilisé est constitué par un matériau composite nickel-talc selon l'invention, le coefficient de frottement et le taux d'usure sont fortement diminués.

La présente invention est décrite plus en détails par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

#### Exemple 1

##### 35 Préparation de particules de talc modifiées

On a préparé des particules de talc modifiées à l'aide de 3 échantillons de carboxyméthylcellulose (CMC), dont les caractéristiques (degré de substitution qui provoque la

charge, et viscosité qui dépend de la longueur de chaîne) sont données dans le tableau ci-dessous.

Référence	Degré de substitution	Viscosité
21901	0,78	15-50 mPa.s (sol. A 4% massique)
21900	0,79	500-2500 mPa.s (sol. A 4% massique)
21903	0,92	700-1500 mPa.s (sol. A 1% massique)

5 Le traitement a été effectué dans les conditions suivantes :

- préparation d'une solution mère aqueuse de CMC à 50 g/l
- préparation d'une pâte en dispersant 100 g de talc dans 100 ml d'une solution obtenue par addition de 5 g de CMC à de l'eau déminéralisée, et homogénéisation par agitation mécanique pendant 15 min
- évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve à 80°C jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté
- 15 - désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité de granulométrie identique à celle de la poudre initiale.
- premier cycle comprenant un lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, une évaporation de l'eau à l'étuve à 20 80°C et une désagglomération .
- 6. second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions
- 7. tamisage.

**Exemple 2**Revêtement composite nickel/talc.

Le revêtement a été préparé dans une cellule électrochimique constituée par une anode de nickel de 4 cm<sup>2</sup> et une cathode de cuivre de 1,762 cm<sup>2</sup> sur laquelle le dépôt est effectué.

La cellule électrochimique contient un électrolyte ayant un pH de 4,5 et la composition suivante :

• NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	280 g.l <sup>-1</sup>
10 • NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	30 g.l <sup>-1</sup>
• H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	45 g.l <sup>-1</sup>
• Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 g.l <sup>-1</sup>
• Talc (réf. 21901 de l'exemple 1)	100 g.l <sup>-1</sup>

Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 55°C sous une densité de courant de 2,5 A.dm<sup>-2</sup>, pendant une durée de 1h30.

Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) du revêtement obtenu montre que les feuilletts de talc incorporés à la matrice métallique sont perpendiculaires à la surface du substrat.

**Exemple 3**Revêtement composite NiP/talc

Dans une cellule électrochimique analogue à celle utilisée dans l'exemple 2, on a introduit un électrolyte dont le pH = 2 qui a la composition suivante :

• NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	210 g.l <sup>-1</sup>
• NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	60 g.l <sup>-1</sup>
• H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	45 g.l <sup>-1</sup>
• H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0-15 g.l <sup>-1</sup>
30 • Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 g.l <sup>-1</sup>
• Talc (réf. 21900 de l'exemple 1)	100 g.l <sup>-1</sup>

Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 80°C, pendant une durée de 45 min.

Plusieurs échantillons ont ainsi été préparés en faisant varier la densité de courant. Le tableau ci-dessous indique la vitesse de dépôt constatée (directement liée à l'épaisseur du dépôt obtenu) en fonction de la densité de courant appliquée.

I (A.dm <sup>-2</sup> )	Vitesse de dépôt (µm.h <sup>-1</sup> )
10	77,3
5	40
3	23
2	15
1	8
0,5	4

Une analyse par MEB du revêtement obtenu montre la présence des feuillets de talc incorporés à la matrice  
5 métallique.

#### Exemple 4

##### Revêtement composite Zn-Ni/talc

Dans une cellule électrochimique analogue à celle utilisée dans l'exemple 2, on a introduit un électrolyte  
10 dont le pH = 2 qui a la composition suivante :

- ZnCl<sub>2</sub> 93,7 g.l<sup>-1</sup>
- NiCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O 9,3 g.l<sup>-1</sup>
- KCl 200 g.l<sup>-1</sup>
- Talc (Réf. 21903 de l'exemple 1) 100 g.l<sup>-1</sup>

15 Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 55°C sous une densité de courant de 5 A.dm<sup>-2</sup>, pendant une durée de 12 minutes.

### Revendications

1. Matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, la matrice métallique étant constituée  
5 par un métal choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn ou par un alliage de ces métaux, ou par un alliage métal-métalloïde.
2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice métallique est constituée  
10 par un seul métal, par un composé intermétallique, par un alliage de plusieurs métaux, ou par un alliage d'au moins un métal avec un métalloïde.
3. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice métallique est constituée  
15 par du nickel, un alliage métallique de nickel avec d'autres métaux, ou un alliage de nickel avec un métalloïde.
4. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de talc ont une dimension moyenne inférieure à 15  $\mu\text{m}$ .
- 20 5. Substrat portant un revêtement lubrifiant, caractérisé en ce que ledit revêtement est constitué par un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 4.
6. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau intrinsèquement  
25 conducteur.
7. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau isolant ou semi-conducteur dont la surface à traiter a été rendue conductrice par une étape préliminaire de métallisation.
- 30 8. Procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement constitué par un matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, consistant à effectuer un dépôt électrolytique en utilisant une solution de précurseurs de  
35 la matrice métallique du revêtement, caractérisé en ce que la solution de précurseurs contient en outre des particules de talc en suspension, lesdites particules de talc ayant été au préalable modifiées en surface par adsorption

### Revendications

1. Matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, la matrice métallique étant constituée  
5 par un métal choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn ou par un alliage de ces métaux, ou par un alliage métal-métalloïde, ou par un composé intermétallique.
2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice métallique est constituée  
10 par du nickel, un alliage métallique de nickel avec d'autres métaux, ou un alliage de nickel avec un métalloïde.
3. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de talc ont une dimension moyenne inférieure à 15  $\mu\text{m}$ .
- 15 4. Substrat portant un revêtement lubrifiant, caractérisé en ce que ledit revêtement est constitué par un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 3.
5. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau intrinsèquement  
20 conducteur.
6. Substrat selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau isolant ou semi-conducteur dont la surface à traiter a été rendue conductrice par une étape préliminaire de métallisation.
- 25 7. Procédé de préparation d'un matériau composite selon la revendication 1, consistant à effectuer un dépôt électrolytique sur un substrat en utilisant une solution de précurseurs de la matrice métallique, caractérisé en ce que la solution de précurseurs contient en outre des particules  
30 de talc en suspension, lesdites particules de talc ayant été au préalable modifiées en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en  
35 ce qu'il est mis en œuvre par voie chimique, par mise en contact de la surface du substrat avec la solution contenant les précurseurs de la matrice métallique, les particules de talc modifiées, ainsi qu'un composé agissant comme



irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre par voie chimique, par mise en contact de la surface du substrat à revêtir avec la solution contenant les précurseurs de la matrice métallique, les particules de talc modifiées, ainsi qu'un composé agissant comme catalyseur pour l'oxydo-réduction des précurseurs de la matrice métallique du revêtement.

10 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre par voie électrochimique dans une cellule électrochimique dans laquelle ledit substrat à revêtir constitue la cathode et l'électrolyte est une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement  
15 contenant en outre les particules de talc modifiées.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'anode de la cellule électrochimique est constituée par le métal formant la matrice.

12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en  
20 ce que le composé dérivé de cellulose est choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC) et le guar.

13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les précurseurs de la matrice métallique sont choisis parmi les composés ioniques, complexés ou non, réductibles  
25 en solution par voie chimique ou par apport d'électrons.

14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le traitement des particules de talc par le composé dérivé de la cellulose (CDC) comprend les étapes suivantes :

- Préparation d'une solution mère aqueuse de CDC (20 à 80 g.L<sup>-1</sup>)
- préparation d'une pâte à partir d'eau déminéralisée (100ml), de talc (50-150g) et de CDC (2-10g) introduit à partir de la solution mère de CDC, en homogénéisant par agitation mécanique (10-20mn)
- 35 - évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve (50-90°C) jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté

catalyseur pour l'oxydo-réduction des précurseurs de la matrice métallique du matériau.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre par voie électrochimique dans une cellule électrochimique dans laquelle la cathode constitue le substrat pour le matériau et l'électrolyte est une solution de précurseurs de la matrice métallique contenant en outre les particules de talc modifiées.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'anode de la cellule électrochimique est constituée par le métal formant la matrice.

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé dérivé de cellulose est choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC) et le guar.

12. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les précurseurs de la matrice métallique sont choisis parmi les composés ioniques, complexés ou non, réductibles en solution par voie chimique ou par apport d'électrons.

13. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement des particules de talc par le composé dérivé de la cellulose (CDC) comprend les étapes suivantes :

- Préparation d'une solution mère aqueuse de CDC (20 à 80 g.L<sup>-1</sup>)
- préparation d'une pâte à partir d'eau déminéralisée (100ml), de talc (50-150g) et de CDC (2-10g) introduit à partir de la solution mère de CDC, en homogénéisant par agitation mécanique (10-20mn)
- évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve (50-90°C) jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté
- désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité ayant une granulométrie identique à celle de la poudre de talc initiale.
- premier cycle lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, évaporation de l'eau à l'étuve et désagglomération
- second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions
- tamisage.

- désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité ayant une granulométrie identique à celle de la poudre de talc initiale.
- premier cycle lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, évaporation de l'eau à l'étuve et désagglomération
- second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions
- tamisage.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 250899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0472FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0215507	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MARTIN	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	17, rue Paul Verlaine	
	Code postal et ville	31570	SAINTE FOY D'AIGREFEUILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BONINO	
Prénoms		Jean-Pierre	
Adresse	Rue	8, allée du Riou Maury	
	Code postal et ville	31320	PECHABOU
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BACCHIN	
Prénoms		Patrice	
Adresse	Rue	10, place de l'Eglise	
	Code postal et ville	31620	GARGAS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 15/01/2003 Yvette SUEUR CPI 92-1232			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260859

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0472FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0215507	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		VAILLANT	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	3, rue du Maréchal Oudinot	
	Code postal et ville	81000	ALBI
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		FERRAGE	
Prénoms		Eric	
Adresse	Rue	19, rue E.H. Guitard	
	Code postal et ville	31500	TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VAUTRIN	
Prénoms		William	
Adresse	Rue	Route de Thuret Pagnat	
	Code postal et ville	63310	SAINT ANDRE LE COQ
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 15/01/2003 Yvette SUEUR CPI 92-1232			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 3.. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09.113 W / 250899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0472FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0215507	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BARTHES	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	Regourd	
	Code postal et ville	46000	CAHORS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 15/01/2003 Yvette SUEUR CPI 92-1232			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'information, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application  
**PCT/FR2003/003625**

